

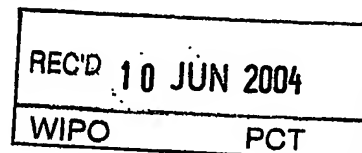
14. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月   3 日  
Date of Application:



出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 5 8 7 7 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 5 8 7 7 8 ]

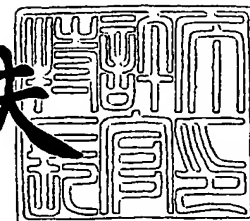
出      願      人            日 本 曹 達 株 式 会 社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   5 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 04P00019  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内  
    【氏名】 肥高 友也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内  
    【氏名】 木村 信夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内  
    【氏名】 藤田 佳孝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内  
    【氏名】 中本 憲史  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004307  
    【氏名又は名称】 日本曹達株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100108419  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大石 治仁  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-323173  
    【出願日】 平成15年 9月16日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 084000  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9714964

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

1 以上の水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の 2 倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及び有機酸から選ばれる少なくとも 1 種、並びに水で処理することによって得られる有機薄膜形成用溶液を、基材の表面に接触させる工程を有する有機薄膜形成方法。

## 【請求項 2】

前記有機薄膜形成用溶液が、金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、及び金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の 2 倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物から選ばれる少なくとも 1 種を、前記金属系界面活性剤 1 モルに対して、酸化物換算モル数で 0.001～1 モル用いて調製したものであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜形成方法。

## 【請求項 3】

前記有機酸として、 $pK_a$  値が 1～6 であるものを用いることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜形成方法。

## 【請求項 4】

前記金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化若しくは配位化された金属化合物、又は金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の 2 倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機薄膜形成方法。

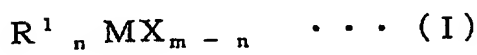
## 【請求項 5】

前記有機溶媒が、炭化水素系溶媒又はフッ化炭素系溶媒であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

## 【請求項 6】

前記金属系界面活性剤が、式 (I)

【化 1】



(式中、 $R^1$  は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、M は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、X は、水酸基又は加水分解性基を表し、m は M の原子価を表す。n は 1 から (m-1) の整数を表し、n が 2 以上のとき、 $R^1$  は同一でも相異なってもよく、(m-n) が 2 以上のとき、X は同一でも相異なってもよい。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

## 【請求項 7】

前記金属系界面活性剤が、式 (II)

【化 2】



(式中、M、X 及び m は前記と同じ意味を表す。 $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $R^4$  は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又はケイ素原子及び／若しくは酸素原子を含む 2 価の連結基を表し、Y は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基を表し、p は 0 又は自然数を表し、q は 0 又は 1 を表す。r は 0 から (m-2) の整数を表し、r が 2 以上のとき、Y は同一でも相異なってもよく、(m-r-1) が 2 以上のとき、

Xは同一でも相異なっているいてもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

【請求項8】

前記加水分解性基又はXが、C1～C4アルコキシ基又はアシルオキシ基であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

【請求項9】

前記基材が活性水素を有する基材であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

【請求項10】

前記基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維及び皮革からなる群から選ばれる少なくとも1種の材質からなる基材であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

【請求項11】

有機薄膜が、化学吸着膜であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

【請求項12】

有機薄膜が、自己集合膜であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

【請求項13】

単分子膜である有機薄膜を形成するものである請求項1～12のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

【請求項14】

1以上の水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及び有機酸から選ばれる少なくとも1種、並びに水で処理することによって調製したものであることを特徴とする有機薄膜形成用溶液。

【請求項15】

前記金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、及び金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種を、前記金属系界面活性剤1モルに対して、酸化物換算モル数で0.001～1モル用いて調製したものであることを特徴とする請求項14に記載の有機薄膜形成用溶液。

【請求項16】

前記有機酸として、pKa値が1～6であるものを用いることを特徴とする請求項14に記載の有機薄膜形成用溶液。

【請求項17】

前記金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化若しくは配位化された金属化合物、又は金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項14又は15に記載の有機薄膜形成用溶液。

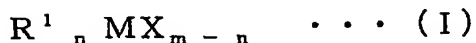
【請求項18】

前記有機溶媒が、炭化水素系溶媒又はフッ化炭素系溶媒であることを特徴とする請求項14～17のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

【請求項19】

前記金属系界面活性剤が、式(I)

## 【化3】

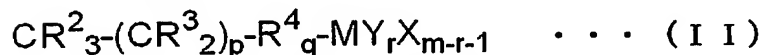


(式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、 $M$ は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、 $X$ は、水酸基又は加水分解性基を表し、 $m$ は $M$ の原子価を表す。 $n$ は1から $(m-1)$ の整数を表し、 $n$ が2以上のとき、 $R^1$ は同一でも相異なってもよく、 $(m-n)$ が2以上のとき、 $X$ は同一でも相異なってもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求項14~18のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

## 【請求項20】

前記金属系界面活性剤が、式(II)

## 【化4】



(式中、 $M$ 、 $X$ 及び $m$ は前記と同じ意味を表す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $R^4$ は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又はケイ素原子及び/若しくは酸素原子を含む2価の連結基を表し、 $Y$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基を表し、 $p$ は0又は自然数を表し、 $q$ は0又は1を表す。 $r$ は0から $(m-2)$ の整数を表し、 $r$ が2以上のとき、 $Y$ は同一でも相異なってもよく、 $(m-r-1)$ が2以上のとき、 $X$ は同一でも相異なってもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求項14~19のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

## 【請求項21】

前記加水分解性基又は $X$ が、C1~C4アルコキシ基又はアシルオキシ基であることを特徴とする請求項14~20のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

## 【請求項22】

化学吸着膜形成用であることを特徴とする請求項14~21のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

## 【請求項23】

自己集合膜形成用であることを特徴とする請求項14~22のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

【書類名】明細書

【発明の名称】有機薄膜形成方法および有機薄膜形成用溶液

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材表面に有機薄膜を形成する有機薄膜形成方法、およびこの形成方法に用いる有機薄膜形成用溶液に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ガラス、金属、プラスチック、セラミックス等からなる基材の表面を目的に応じて改質することが様々な分野で行われている。例えば、ガラスやプラスチックの表面に撥水性・撥油性を付与するために、含フッ素シラン系カップリング剤をコーティングするものが挙げられる。

【0003】

基材表面を改質するためのコーティング膜の形成方法としては、例えば、特許文献1～3には、耐剥離性、透明性が高く基材表面の光沢や基材の透明性を損なわない化学吸着膜の製造方法が開示されている。しかしながら、これらの文献に記載された化学吸着膜の製造方法は、クロロシラン系の界面活性剤と基材表面の活性水素との脱塩酸反応で被膜を形成するものであるため、膜製造時に有害な塩酸ガスが発生するという問題があった。

【0004】

また、アルコキシシラン系の界面活性剤の脱アルコール反応により、化学吸着膜を形成する方法も知られている。しかしながら、この方法は、脱アルコール反応の反応速度が遅く膜形成を簡便に行えないという問題があった。また、脱アルコール触媒を使用することにより脱アルコール反応を促進させる方法が提案されているが、単に脱アルコール触媒を添加するだけでは、空気中の水分により界面活性剤が自ら架橋してしまい、基材表面の固液界面での反応が阻害されて、単分子の化学吸着膜を効率よく形成することが困難になるという問題が残った。

【0005】

この問題を解決するために、特許文献4には、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤、活性水素を含まない非水系溶媒及びシラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基材表面に接触させて、シロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を形成する方法が提案されている。そこでは、シラノール縮合触媒として、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート類から選ばれる少なくとも一つの物質が例示されている。

【0006】

【特許文献1】特開平4-132637号公報

【特許文献2】特開平4-221630号公報

【特許文献3】特開平4-367721号公報

【特許文献4】特開平8-337654号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記方法は成膜に長時間を要するものである。また、シラノール縮合触媒等が溶液中に残存したまま成膜を行なうと、それらの触媒が吸着を阻害し、緻密な単分子膜が生成できないという問題があった。

従って、特に電気デバイス等の設計における微細なパターンニング等の分野においては、不純物の少ない緻密な単分子膜を迅速に形成する技術の開発が要望されていた。

【0008】

本発明はかかる実情に鑑みてなされたものであり、不純物が少ない緻密な単分子膜を迅速に形成できる有機薄膜形成方法、及びその形成方法に用いる有機薄膜形成用溶液を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、1以上の水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、特定の金属水酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類の加水分解生成物、キレート化若しくは配位化された金属化合物（金属水酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類を水で処理して得られた加水分解生成物）、又は有機酸の存在下、水で処理することにより有機薄膜形成用溶液を調製した。そして、この溶液を基材の表面に塗布すると、不純物が少ない緻密な単分子膜（有機薄膜）を迅速に形成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0010】

かくして本発明の第1によれば、1以上の水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及び有機酸から選ばれる少なくとも1種、並びに水で処理することによって得られる有機薄膜形成用溶液を、基材の表面に接触させる工程を有する有機薄膜形成方法が提供される。

## 【0011】

本発明の有機薄膜形成方法においては、前記有機薄膜形成用溶液が、前記金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、及び金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種を、前記金属系界面活性剤1モルに対して、酸化物換算モル数で0.001～1モル用いて調製したものであるのが好ましい。

## 【0012】

本発明の有機薄膜形成方法においては、前記有機酸として、 $pK_a$ 値（酸解離定数の逆数の対数值）が1～6であるものを用いるのがより好ましい。

## 【0013】

本発明の有機薄膜の形成方法においては、前記金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、又は金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

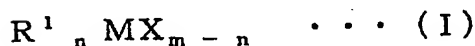
## 【0014】

本発明の有機薄膜形成方法においては、前記有機溶媒が、炭化水素系溶媒又はフッ化炭素系溶媒であるのが好ましい。

本発明の有機薄膜形成方法においては、前記金属系界面活性剤が、式（I）

## 【0015】

## 【化1】



## 【0016】

（式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは、水酸基又は加水分解性基を表し、mはMの原子価を表す。nは1から(m-1)の整数を表し、nが2以上のとき、 $R^1$ は同一でも相異なってもよく、(m-n)が2以上のとき、Xは同一でも相異なってもよい。）で表される化合物であるのが好ましく、式（II）

## 【0017】

前記金属系界面活性剤が、式（II）

【0018】

【化2】



【0019】

(式中、M、X及びmは前記と同じ意味を表す。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、R<sup>4</sup>は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又はケイ素原子及び／若しくは酸素原子を含む2価の連結基を表し、Yは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基を表し、pは0又は自然数を表し、qは0又は1を表す。rは0から(m-2)の整数を表し、rが2以上のとき、Yは同一でも相異なっているいてもよく、(m-r-1)が2以上のとき、Xは同一でも相異なっているいてもよい。)で表される化合物であるのがより好ましい。

【0020】

本発明の有機薄膜形成方法においては、前記加水分解性基又はXは、C1～C4アルコキシ基又はアシルオキシ基であるのが好ましい。

本発明の有機薄膜形成方法においては、前記基材が、活性水素を有する基材であるのが好ましく、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維及び皮革からなる群から選ばれる少なくとも1種の材質からなる基材であるのがより好ましい。

本発明の有機薄膜形成方法においては、前記有機薄膜が化学吸着膜であるのが好ましく、自己集合膜であるのがより好ましい。

また、本発明の有機薄膜形成方法においては、単分子膜である有機薄膜を形成するのが好ましい。

【0021】

本発明の第2によれば、1以上の水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及び有機酸から選ばれる少なくとも1種、並びに水で処理することによって調製したものであることを特徴とする有機薄膜形成用溶液が提供される。

【0022】

本発明の有機薄膜形成用溶液は、金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、及び金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種を、前記金属系界面活性剤1モルに対して、酸化物換算モル数で0.001～1モル用いて調製したものであるのが好ましい。

【0023】

本発明の有機薄膜形成用溶液においては、前記有機酸が、pKa値(酸解離定数の逆数の対数値)が1～6であるのがより好ましい。

【0024】

本発明の有機薄膜形成用溶液は、金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化若しくは配位化された金属化合物、又は金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タンゲステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種であるものが好ましい。

【0025】

本発明の有機薄膜形成用溶液は、前記有機溶媒が、炭化水素系溶媒又はフッ化炭素系溶媒であるものが好ましい。

本発明の有機薄膜形成用溶液は、前記金属系界面活性剤が、前記式(I)で表される化合物であるものが好ましく、前記式(II)で表される化合物であるものがより好ましい。

。

【0026】



本発明の有機薄膜形成用溶液は、前記加水分解性基又はXが、C1～C4アルコキシ基又はアシルオキシ基であるものが好ましい。

本発明の有機薄膜形成用溶液は、化学吸着膜形成用であるのが好ましく、自己集合膜形成用であるのがより好ましい。

#### 【発明の効果】

##### 【0027】

本発明によれば、不純物が少ない緻密な単分子膜を迅速に形成できる有機薄膜形成方法、及びその形成方法に用いる有機薄膜形成用溶液が提供される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0028】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 1) 有機薄膜形成方法

本発明の有機薄膜形成方法は、1以上の水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及び有機酸から選ばれる少なくとも1種、並びに水で処理することによって得られる有機薄膜形成用溶液を、基材の表面に接触させる工程を有することを特徴とする。

##### 【0029】

#### (1) 金属系界面活性剤

本発明に用いる金属系界面活性剤（以下、「A成分」ということがある。）は、水酸基又は加水分解可能な官能基を1以上有し、分子内に、親水性部位と疎水性部位とを有するものであれば特に制限されない。

##### 【0030】

前記A成分としては、前記式(I)で表される化合物の1種又は2種以上が好ましい。前記式(I)中、 $R^1$ は置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表す。

##### 【0031】

置換基を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基等の炭素数1～30のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等の炭素数2～30のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；等が挙げられる。

##### 【0032】

置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基としては、炭素数1～30のハロゲン化アルキル基、炭素数2～30のハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アリール基等が挙げられる。具体的には、上記例示した炭化水素基中の水素原子の1個以上がフッ素原子、塩素原子又は臭素原子等のハロゲン原子に置換された基が挙げられる。これらの中でも、前記ハロゲン化炭化水素基としては、炭素数1～30のアルキル基中の水素原子の2個以上がハロゲン原子に置換された基が好ましく、炭素数1～30のアルキル基中の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換されたフッ素化アルキル基がより好ましい。また、フッ素化アルキル基が分岐構造を有する場合には、分岐部分は炭素数1～4、好ましくは炭素数1～2の短鎖であるのが好ましい。

##### 【0033】

フッ素化アルキル基としては、末端炭素原子にフッ素原子が1個以上結合した基が好ましく、末端炭素原子にフッ素原子が3個結合した $CF_3$ 基部分を有する基がより好ましく、末端部分に、アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子に置換されたペルフルオロアル

キル部分を有し、かつ後述する金属原子Mとの間に、 $-(CH_2)_h-$ （式中、 $h$ は1～6の整数を表し、好ましくは2～4の整数である。）で表されるアルキレン基を有する基が特に好ましい。

#### 【0034】

フッ素化アルキル基中のフッ素原子数は、 $[(\text{フッ素化アルキル基中のフッ素原子数}) / (\text{フッ素化アルキル基に対応する同一炭素数のアルキル基中に存在する水素原子数}) \times 100]\%$ で表現したときに、60%以上であるのが好ましく、80%以上であるのがより好ましい。

#### 【0035】

前記置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基の置換基としては、カルボキシ基；アミド基；イミド基；エステル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；または水酸基等が挙げられる。これらの置換基の数は0～3であるのが好ましい。

#### 【0036】

連結基を含む炭化水素基の炭化水素基としては、具体的には、前記置換基を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

また、連結基を含むハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基としては、具体的には、前記置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

#### 【0037】

前記連結基は、炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基の炭素-炭素結合間、又は炭化水素基の炭素と後述する金属原子Mとの間に存在するのが好ましい。

連結基の具体例としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 又は $-C(=O)NR^{21}-$ （式中、 $R^{21}$ は、水素原子；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基；を表す。）等が挙げられる。

#### 【0038】

これらの中でも、 $R^1$ としては、撥水性、耐久性の観点から、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のフッ素化アルキル基、又は連結基を含むフッ素化アルキル基であるのが好ましい。

#### 【0039】

$R^1$ のより好ましい具体例としては、 $CH_3-$ 、 $CH_3CH_2-$ 、 $(CH_3)_2CH-$ 、 $(CH_3)_3C-$ 、 $CH_3(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(CH_2)_3-$ 、 $CH_3(CH_2)_4-$ 、 $CH_3(CH_2)_5-$ 、 $CH_3(CH_2)_6-$ 、 $CH_3(CH_2)_7-$ 、 $CH_3(CH_2)_8-$ 、 $CH_3(CH_2)_9-$ 、 $CH_3(CH_2)_{10}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{11}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{12}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{13}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{14}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{16}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{18}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{19}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{20}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{21}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{22}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{23}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{24}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{25}-$ 、

#### 【0040】

$CF_3-$ 、 $CF_3CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $(CF_3)_3C-$ 、 $CF_3(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CH_2)_3(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CH_2)_5(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CH_2)_7(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CH_2)_3(CH_2)_3-$ 、 $CF_3(CH_2)_5(CH_2)_3-$ 、 $CF_3(CH_2)_7(CH_2)_3-$ 、 $CF_3(CH_2)_4O(CH_2)_2(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CH_2)_4O(CH_2)_2(CH_2)_3-$ 、 $CF_3(CH_2)_7O(CH_2)_2(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CH_2)_7CONH(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CH_2)_7CONH(CH_2)_3-$ 、 $CF_3(CH_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CO-NH(CH_2)_3-$ 、

#### 【0041】

$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(C$

$\text{F}_2)_9(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{12}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO-NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0042】

Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる1種の原子を表す。これらの中でも、原料の入手容易性、反応性等の観点からケイ素原子が特に好ましい。

#### 【0043】

Xは、水酸基又は加水分解性基を表す。加水分解性基としては、水と反応して分解する基であれば特に制約されない。例えば、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基；置換基を有していてもよいアシルオキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；イソシアネート基；シアノ基；アミノ基；又はアミド基等が挙げられる。

#### 【0044】

炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、*n*-プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、*n*-ブチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。これらの置換基としては、カルボキシ基、アミド基、イミド基、エステル基、水酸基等が挙げられる。これらの中でも、Xとしては、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、又はイソシアネート基が好ましく、炭素数1～4のアルコキシ基又はアシルオキシ基がより好ましい。

#### 【0045】

*n*は、1から(*m*-1)のいずれかの整数を表す。高密度の有機薄膜を製造する上では、*n*は1であるのが好ましい。

*m*は、後述する金属原子Mの原子価を表す。

また、*n*が2以上のとき、 $\text{R}^1$ は同一であっても相異なってもよく、(*m*-*n*)が2以上のとき、Xは同一であっても相異なってもよい。

#### 【0046】

本発明においては、前記金属系界面活性剤として、前記式(I I)で表される化合物がより好ましい。

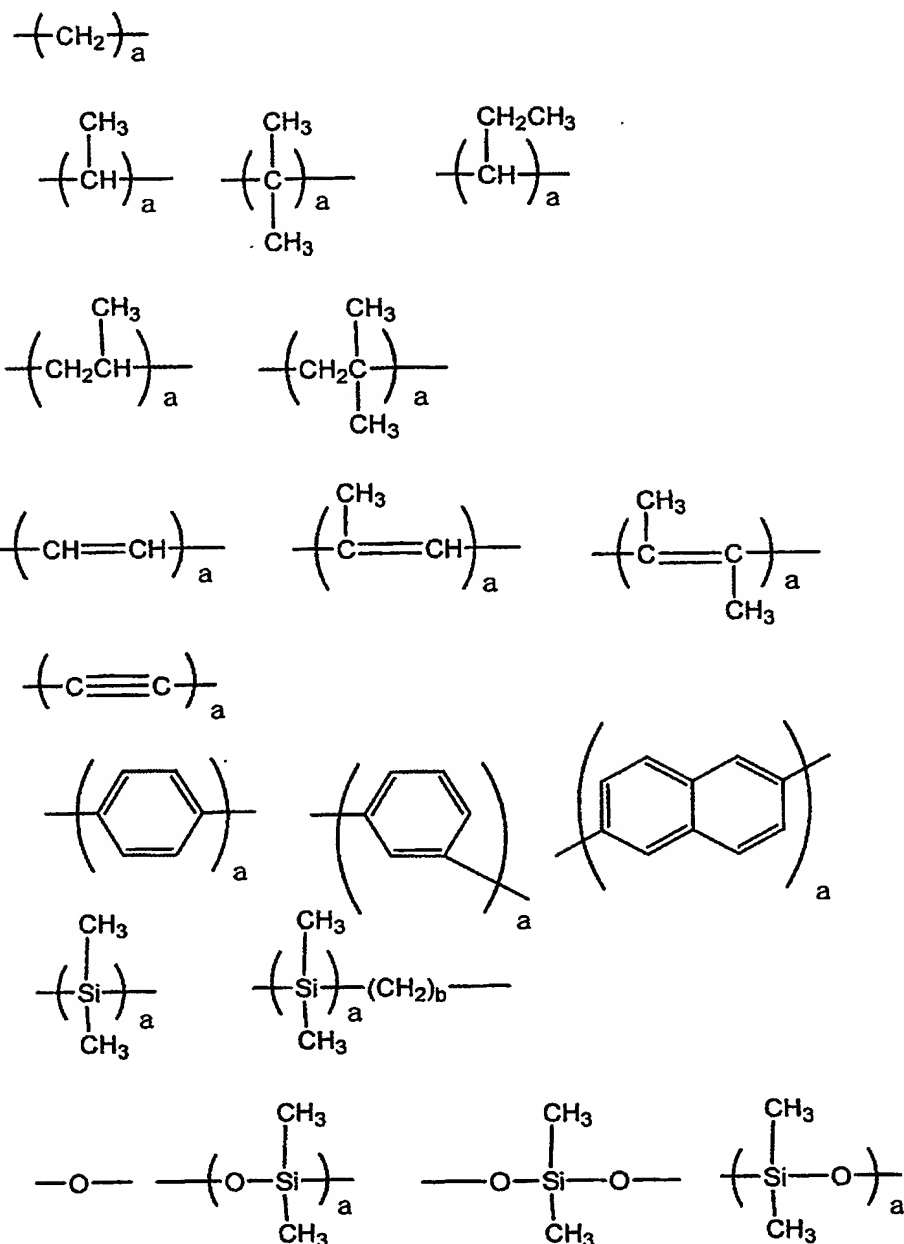
式(I I)中、M、X及び*m*は前記と同じ意味を表す。

$\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表す。

$\text{R}^4$ は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又は、ケイ素原子及び/若しくは酸素原子を含む2価の連結基を表す。 $\text{R}^4$ の具体例を下記に示す。

#### 【0047】

## 【化 3】



## 【0048】

(式中、a 及び b は任意の自然数を表す。)

前記式 (I I) 中、Y は、水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等のアルコキシ基；アルキル基の一部又はすべての水素原子がフッ素原子に置換された含フッ素アルキル基；又はアルコキシ基の一部若しくはすべての水素原子がフッ素原子に置換された含フッ素アルコキシ基；等を表す。

## 【0049】

r は、0 から (m-2) のいずれかの整数を表すが、高密度の有機薄膜を製造する上では、0 が好ましい。また、r が 2 以上のとき、Y は同一であっても相異なってもよく、(m-r-1) が 2 以上のとき、X は同一であっても相異なってもよい。

pは0又は自然数を表し、qは0又は1を表す。

【0050】

式(I)で表される化合物としては、1以上の加水分解性基を有するものが好ましい。式(I)で表される化合物として、下記に示すものを例示することができる。なお、以下においては金属原子Mがケイ素原子である化合物を代表例としているが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ 、

【0052】

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ 、

【0053】

$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、

【0054】

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CF}_2)_2(\text{C}$

$\text{H}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、

## 【0055】

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{40}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 。

## 【0056】

(2) 金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、金属アルコキシド類を2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及び有機酸

本発明は、金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及び有機酸から選ばれる少なくとも1種（以下、「B成分」ということがある。）を用いる。

## 【0057】

前記B成分の、金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化若しくは配位化された金属化合物、金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物の金属としては特に制限されないが、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タンゲステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましく、チタン、ジルコニウム、アルミニウム又はケイ素であるのがより好ましく、チタンが特に好ましい。

## 【0058】

本発明に用いるB成分は、(a) 金属水酸化物、(b) 金属アルコキシド類、(c) キレート化又は配位化された金属化合物、(d) 金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及び(e) 有機酸から選ばれる少なくとも1種である。

## 【0059】

B成分として、(a) の金属水酸化物を使用する場合、用いる金属水酸化物としては、金属の水酸化物であれば、どのような製造方法で得られたものであってもよい。金属水酸化物の製造方法としては、後述する金属アルコキシド類を加水分解する方法、金属塩を金属水酸化物と反応させる方法等が挙げられる。また、金属水酸化物として市販されているものを、所望により精製して使用することもできる。

## 【0060】

金属水酸化物の種類は特に限定されないが、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケ

イ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の水酸化物が好ましい。金属水酸化物は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0061】

金属水酸化物の製造に用いる金属アルコキシド類としては、後述する金属アルコキシド類の加水分解生成物の製造に用いることができるものと同様のものが挙げられる。また、金属塩としては特に制限されず、例えば、塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩等が挙げられる。

#### 【0062】

B成分として、(b)の金属アルコキシド類を用いる場合、用いる金属アルコキシド類の金属としては特に限定されないが、透明性に優れる有機薄膜を得ることができること等の理由から、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

#### 【0063】

本発明に用いる金属アルコキシド類の具体例としては、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9-t)_4$ 等のケイ素アルコキシド； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のチタンアルコキシド； $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$ 等のテトラキストリアルキルシロキシチタン； $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のジルコニウムアルコキシド； $\text{Al}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等のアルミニウムアルコキシド； $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等のゲルマニウムアルコキシド； $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等のインジウムアルコキシド； $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のスズアルコキシド； $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ 等のタンタルアルコキシド； $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$ 等のタングステンアルコキシド； $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等の亜鉛アルコキシド； $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等の鉛アルコキシド；等が挙げられる。これらの金属アルコキシド類は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0064】

また本発明においては、金属アルコキシド類として、2種以上の金属アルコキシド類の反応により得られる複合アルコキシド、1種もしくは2種以上の金属アルコキシド類と、1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシド、及びこれらの組み合わせを用いることもできる。

#### 【0065】

2種以上の金属アルコキシド類の反応により得られる複合アルコキシドとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドと、遷移金属のアルコキシドとの反応により得られる複合アルコキシドや、第3B族元素の組合せにより錯塩の形で得られる複合アルコキシド等を例示することができる。

#### 【0066】

その具体例としては、 $\text{BaTi}(\text{OR})_6$ 、 $\text{SrTi}(\text{OR})_6$ 、 $\text{BaZr}(\text{OR})_6$ 、 $\text{SrZr}(\text{OR})_6$ 、 $\text{LiNb}(\text{OR})_6$ 、 $\text{LiTa}(\text{OR})_6$ 、及び、これらの組合せ、 $\text{LiVO}(\text{OR})_4$ 、 $\text{MgAl}_2(\text{OR})_8$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOAl}(\text{OR}')_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTi}(\text{OR}')_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOZr}(\text{OR}')_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOB}(\text{OR}')_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiONb}(\text{OR}')_4$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTa}(\text{OR}')_4$ 等のケイ素アルコキシドと、前記金属アルコキシド類との反応物及びその縮重合物等が挙げられる。ここで、R及びR'は、アルキル基を表す。

## 【0067】

1種もしくは2種以上の金属アルコキシド類と1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシドとしては、金属塩と金属アルコキシド類との反応により得られる化合物を例示することができる。

## 【0068】

金属塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩等を、金属アルコキシド類としては、上述した金属アルコキシド類と同様のものをそれぞれ例示することができる。

## 【0069】

B成分として、(c)キレート化又は配位化された金属化合物を用いる場合は、金属化合物として、金属水酸化物、金属アルコキシド類、及び／又は金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類を水で処理して得られた加水分解生成物を使用することができる。

## 【0070】

キレート化又は配位化された金属化合物は、これらの金属化合物の溶液に、該金属化合物の金属と錯体を形成し得るキレート化剤又は配位化合物を添加することで、調製することができる。キレート化又は配位化された金属化合物を用いる場合には、再現性よく、所望の物性を有する有機薄膜を形成することができる。

## 【0071】

キレート化剤又は配位化合物としては、金属水酸化物、金属アルコキシド類、又は金属アルコキシド類を水で処理して得られた加水分解生成物の金属にキレート化又は配位して、錯体を形成し得るものであれば特に限定されない。

## 【0072】

キレート化剤又は配位化合物の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪族カルボン酸類；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、アレイン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸類；安息香酸、トルイル酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸類；クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のハロゲノカルボン酸類；アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン等のβ-ジケトン類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のβ-ケトエステル類；テトラヒドロフラン、フラン、フランカルボン酸、チオフェン、チオフェンカルボン酸、ピリジン、ニコチン酸、イソニコチン酸等の複素環化合物類；等が挙げられる。これらは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

## 【0073】

キレート化剤又は配位化合物の添加量は、金属水酸化物、金属アルコキシド類、又は金属アルコキシド類を水で処理して得られた加水分解生成物の金属1モルに対して、0.1～10倍モル、好ましくは0.3～2倍モル、より好ましくは0.5～1.2倍モルである。

## 【0074】

キレート化剤又は配位化合物を添加した後は、全容を十分に攪拌することで、金属錯体の溶液を得ることができる。攪拌温度は、通常0℃から用いる溶媒の沸点までの温度範囲である。攪拌時間は、通常数分から数時間である。

## 【0075】

キレート化又は配位化された金属化合物は、単離したものを使用することもできるし、前記金属化合物の溶液にキレート化剤又は配位化合物を添加して得られたキレート化又は配位化された金属化合物の溶液として使用することもできる。また、調製したキレート化又は配位化された金属化合物の溶液は保存しておくことができ、A成分である金属系界面活性剤及び水と混合することで、有機薄膜形成用溶液を得ることができる。

## 【0076】

B成分として、(d)の加水分解生成物を使用する場合、前記金属アルコキシド類を該



金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で加水分解することによって得られるものを用いる。

#### 【0077】

前記(d)の加水分解生成物は、金属アルコキシド類を該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で加水分解することによって得られたものであっても、金属アルコキシド類を該金属アルコキシド類の2倍当量未満の水で部分加水分解することによって、金属アルコキシド類の部分加水分解生成物を得た後、この部分加水分解生成物を、さらに所定量の水(先の部分加水分解に使用した水の量との合計で金属アルコキシド類の2倍当量以上となる量の水)で加水分解することによって得られたものであってもよい。

#### 【0078】

金属アルコキシド類と水との反応は、有機溶媒を用いずに直接金属アルコキシド類と水を混合することにより得ることもできるが、本発明においては、有機溶媒中で金属アルコキシド類と水とを反応させるのが好ましい。

#### 【0079】

有機溶媒中で金属アルコキシド類と水とを反応させる方法としては、(i)金属アルコキシド類の有機溶媒溶液に、水又は有機溶媒で希釈した水を添加する方法、(ii)水が懸濁または溶解した有機溶媒中に、金属アルコキシド類、または金属アルコキシド類の有機溶媒溶液を添加する方法等が挙げられるが、収率よく目的とする金属水酸化物又は金属アルコキシド類の部分加水分解生成物を得ることができることから、(ii)の方法が好ましい。この場合、金属アルコキシド類の有機溶媒中の濃度は、急激な発熱を抑制し、攪拌が可能な流動性を有する範囲であれば特に限定されないが、5～30重量%の範囲が好ましい。

#### 【0080】

用いる有機溶媒としては、その有機溶媒中で、金属アルコキシド類の加水分解生成物が、分散質となって分散できるものであるのが好ましく、金属界面活性剤を水で処理する反応を低温で行う上では、水の溶解度が大きく、低温で凝固しない溶媒がより好ましい。

#### 【0081】

用いる有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；メチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコン(特開平9-208438号公報等)等；が挙げられる。

#### 【0082】

これらの溶媒は1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。混合溶媒として用いる場合には、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、t-ブタノール等の低級アルコール系溶媒の組み合わせが好ましい。この場合の低級アルコール系溶媒としては、イソプロパノール、t-ブタノール等の2級以上のアルコール系溶媒を用いるのがより好ましい。混合溶媒の混合比は特に制限されないが、炭化水素系溶媒と低級アルコール系溶媒を、体積比で、99/1～50/50の範囲で用いるのが好ましい。

#### 【0083】

用いる水は、中性であれば特に制限されないが、不純物が少なく、緻密な有機薄膜を得る観点から、純水、蒸留水又はイオン交換水を用いるのが好ましい。

水の使用量は、前記金属アルコキシド類に対し2倍当量以上、好ましくは2.0～8倍当量、より好ましくは3～5倍当量である。

#### 【0084】

金属アルコキシド類の加水分解反応温度は、用いる金属アルコキシド類の反応性や安定性等によるが、通常 $-100^{\circ}\text{C}$ から有機溶媒還流温度範囲、好ましくは、 $-100^{\circ}\text{C}$ 〜 $20^{\circ}\text{C}$ である。低温で水を添加し、一定時間熟成した後、反応液の温度を室温から用いた溶媒の還流温度まで昇温して、加水分解、脱水縮合反応をさらに行うこともできる。

#### 【0085】

また、金属アルコキシド類の水による加水分解反応においては、酸、塩基又は分散安定化剤を添加してもよい。酸及び塩基は、凝結してできた沈殿を再び分散させる解膠剤として、また、金属アルコキシド類を加水分解、脱水縮合させてコロイド粒子等の分散質を製造するための触媒として、及び生成した分散質の分散剤として機能するものであれば特に制限されない。

#### 【0086】

酸としては、例えば、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等の光照射によって酸を発生する光酸発生剤；が挙げられる。

塩基としては、例えば、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、アンモニア、ジメチルホルムアミド、ホスフィン等が挙げられる。

#### 【0087】

分散安定化剤は、分散質を分散媒中に安定に分散させる効力を有する、解膠剤、保護コロイド、界面活性剤等の凝結防止剤等の剤をいう。例えば、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸等の多価カルボン酸；ヒドロキシカルボン酸；ピロリン酸、トリポリリン酸等のリン酸；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-tert-ブチル、ヘキサン-2, 4-ジオン、ヘプタン-2, 4-ジオン、ヘプタン-3, 5-ジオン、オクタン-2, 4-ジオン、ノナン-2, 4-ジオン、5-メチル-ヘキサン-2, 4-ジオン等の金属原子に対して強いキレート能力を有する多座配位子化合物；スルパース3000、9000、17000、20000、24000（以上、ゼネカ社製）、Disperbyk-161、-162、-163、-164（以上、ビッケミー社製）等の脂肪族アミン系、ハイドロステアリン酸系、ポリエステルアミン；ジメチルポリシロキサン・メチル（ポリシロキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミン変性シリコーン等（特開平9-208438号公報、特開平2000-53421号公報等）のシリコーン化合物；等が挙げられる。

#### 【0088】

上記のようにして得られる加水分解生成物は、有機溶媒中、金属アルコキシド類を完全に加水分解した金属水酸化物になったものでもよいし、完全に加水分解しないでオリゴマーの状態で存在している部分加水分解生成物であってもよいし、これらの混合物であってもよい。

具体的には、有機溶媒中で凝集せずに安定に分散している性質を有する分散質となっている。この場合、分散質とは、分散系中に分散している微細粒子のことをいい、具体的には、コロイド粒子等を例示することができる。

#### 【0089】

ここで、凝集せずに安定に分散している状態とは、有機溶媒中、加水分解生成物の分散質が、凝結して不均質に分離していない状態を表し、好ましくは透明で均質な状態を表す。また、透明とは、可視光における透過率が高い状態をいい、具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で0.5重量%とし、石英セルの光路長を1cmとし、対象試料を有機溶媒とし、光の波長を550nmとする条件で測定した分光透過率で表して、好ましくは80〜100%の透過率を表す状態をいう。

## 【0090】

加水分解生成物の分散質の粒子径は特に限定されないが、可視光における高い透過率を得るためには、通常1~100nm、好ましくは1~50nm、より好ましくは1~10nmの範囲である。

## 【0091】

前記B成分として、(e)の有機酸を用いる場合、用いる有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸；アクリル酸、プロピオール酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、オレイン酸等の不飽和脂肪族モノカルボン酸；フマル酸、マレイン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸；安息香酸、4-クロロ安息香酸、ナフタレンカルボン酸等の芳香族カルボン酸；モノクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のハロゲン原子で置換された脂肪族カルボン酸；グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；フェニル酢酸、3-フェニルプロピオン酸等の芳香族基で置換された脂肪族カルボン酸；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等のスルホン酸；等が挙げられる。

## 【0092】

これら有機酸の中でも、金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化する力に優れ、取り扱いが容易であることから、pKa値（酸解離定数の逆数の対数値）が1~6の有機酸が好ましく、pKa値が2~5の有機酸がより好ましい。

## 【0093】

酸解離定数Kaは、ガラス電極、金属電極、金属アマルガム電極、酸化還元電極、イオン選択性電極等のさまざまな電極を用いる、ポテンショメトリーにより精度よく測定することができる。本発明において、酸解離定数Kaは、水溶液中（水に溶解しないものは、水と適当な有機溶媒との混合溶媒、又は適当な有機溶媒中）のpH値を測定することにより求めることができる。pKa値は、測定条件により、±0.3程度相違する場合がある。なお、種々の有機酸の酸解離定数Ka又はpKa値は、A. E. Martell, R. M. Smith, Critical Stability Constants, Vol. 1, 2, 3, 5, Plenum Press (1974, 1975, 1977, 1982)等に記載されている。

## 【0094】

本発明においては、前記B成分として、前記有機酸に代えて、無機酸触媒、シラノール縮合触媒等を使用することもできる。

無機酸触媒としては、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッカ水素酸等が挙げられる。

シラノール縮合触媒としては、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル、及びチタン酸エステルキレート等が挙げられる。具体例としては、酢酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジオクテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクタン酸第一スズ、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチルスズビスオクチルチオグリコール酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジメチルスズメルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチルスズビスアセチルアセテート、ジオクチルスズビスアセチルラウレート、チタンテトラエトキサイド、チタンテトラブトキサイド、チタンテトライソプロポキシサイド、チタンビス（アセチルアセトニル）ジプロポキシサイド等が挙げられる。

## 【0095】

## (3) 有機薄膜形成用溶液

本発明の有機薄膜形成用溶液は、前記金属系界面活性剤を、有機溶媒中、B成分の存在下、水で処理することによって調製することができる。

本発明の有機薄膜形成用溶液中の金属系界面活性剤の含有量は、特に制限されないが、緻密な単分子膜を製造するためには、0.1～30重量%の範囲が好ましい。

#### 【0096】

前記金属系界面活性剤を、有機溶媒中、B成分の存在下、水で処理する方法としては、具体的には、(ア)金属系界面活性剤、及びB成分の有機溶媒溶液に水を添加する方法、

(イ)金属系界面活性剤と水の有機溶媒溶液に、B成分を添加する方法等が挙げられる。

また、急激な反応を抑えるためには、(ア)の方法において添加する水、(イ)の方法において添加するB成分は、有機溶媒等で希釈したものであるのが好ましい。

#### 【0097】

本発明の有機薄膜形成用溶液の調製に用いる有機溶媒としては、炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒及びシリコン系溶媒が好ましく、なかでも、沸点が100～250℃のものがより好ましい。

#### 【0098】

具体的には、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、灯油、リグロイン等の炭化水素系溶媒； $\text{CBr}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHFCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CBrFCBrF}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_3$ 等フロン系溶媒、フロリナート(3M社製品)、アフルード(旭ガラス社製品)等のフッ化炭素系溶媒；ジメチルシリコン、フェニルシリコン、アルキル変性シリコン、ポリエーテルシリコン等のシリコン系溶媒；が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0099】

本発明の有機薄膜形成用溶液の調製に用いるB成分の量は、B成分が、(a)金属水酸化物、(b)金属アルコキシド類、(c)キレート化又は配位化された金属化合物、(d)金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物である場合、形成する単分子の有機薄膜の物性に影響を与えない量であれば特に制限されないが、金属系界面活性剤1モルに対して酸化物換算モル数で、通常0.001～1モル、好ましくは0.001～0.2モルである。また、前記B成分が、(e)有機酸である場合、金属系界面活性剤1モルに対して、通常0.001～100モル、好ましくは0.001～10モルである。このような範囲でB成分を使用することで、不純物のない緻密な単分子膜である有機薄膜を迅速に形成することができる。

#### 【0100】

本発明の有機薄膜形成用溶液の調製に用いる水の量は、用いる金属系界面活性剤、B成分、塗布する基材等の種類に応じて適宜決定することができる。水の使用量があまり多いと、金属系界面活性剤が互いに縮合し、基体表面への化学吸着が阻害されたり、単分子膜とならないので好ましくない。

#### 【0101】

前記金属系界面活性剤、有機溶媒、B成分、及び水の混合物を攪拌することで、本発明の有機薄膜形成用溶液を得ることができる。攪拌温度は、通常-100℃～+100℃、好ましくは-20℃～+50℃である。攪拌時間は、通常、数分から数時間である。

また、この場合においては、均一な有機薄膜形成用溶液を得るために、超音波処理を施すことも好ましい。

#### 【0102】

調製した有機薄膜形成用溶液中に、金属酸化物等を含む析出物が生じる場合があるが、これらの析出物等の不純物は、不純物のない緻密な単分子の有機薄膜を得るためには、ここで除去しておくのが好ましい。析出物は、濾過、デカント等の操作で簡便に除去することができる。

#### 【0103】

#### (4) 有機薄膜の形成

本発明の有機薄膜形成方法は、上記のようにして得られた有機薄膜形成用溶液を、基材の表面に塗布する工程を有する。

用いる基材としては、表面に活性水素を有する基材が好ましい。具体的にはアルミニウム、銅、ステンレス等の金属；セラミックス；ガラス；プラスチック；紙；天然繊維又は合成繊維；皮革；その他親水性の物質等からなる基材が挙げられる。

##### 【0104】

表面に水酸基等を持たない材質からなる基材の場合には、予め基材の表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で（例えば100Wで20分）処理したり、コロナ処理して親水性基を導入することができる。親水性基としては、水酸基（ $-OH$ ）が好ましいが、活性水素有する $-COOH$ 、 $-CHO$ 、 $=NH$ 、 $-NH_2$ 等の官能基等でも良い。

##### 【0105】

また、表面に活性水素を持たない基材の場合、この基材の表面に、予め $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $Cl-(SiCl_2O)_c-SiCl_3$ （式中、 $c$ は0又は自然数を表す。）から選ばれる少なくとも一つの化合物を接触させた後、脱塩化水素反応させることにより、表面に活性水素有するシリカ下地層を形成しておくこともできる。

##### 【0106】

本発明の有機薄膜形成用溶液（以下、「本発明溶液」と略記する。）を基材表面に接触する方法は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。具体的には、ディップ法、スピコート法、スプレー法、ローラコート法、メイヤー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法等が挙げられ、これらの中でも、ディップ法が好ましい。

##### 【0107】

本発明溶液を基材表面に接触する温度は、本発明溶液が安定性を保てる温度範囲であれば、特に制限されない。通常、室温から溶液の調製に用いた溶媒の還流温度までの範囲で行うことができる。接触に好適な温度とするには、本発明溶液を加熱するか、基材そのものを加熱すればよい。

##### 【0108】

有機溶媒溶液中における水分量は、基体表面への化学吸着が阻害される、緻密な単分子膜が製造できない、有効に用いることのできる金属系界面活性剤の量を損失する、又は触媒が失活する等の問題がおきない範囲以下の量が好ましい。さらに、ディップ法により該溶液を基板に接触させる場合に、接触時間を10分間以内、好ましくは5分間以内で緻密で均質な有機薄膜を1度にしかも該溶液が接触した基板前面に形成させるために、基板表面、又は膜の形成を促進活性化させるのに十分な水分量以上が好ましい。具体的には、50ppm以上が好ましく、また、50ppmから有機溶媒への飽和水分量の範囲、より具体的には、50～1000ppmの範囲が好ましく、250～800ppmの範囲がより好ましい。50ppm以上では、迅速に有機薄膜の形成が行え、1000ppmより少ない場合には、金属界面活性剤等が失活するという問題がない。

##### 【0109】

なお、ここで示す水分量は、該有機溶媒溶液の一部を採取してカールフィッシャー法で測定した値を示し、その方法原理を用いた装置で測定した値であれば、測定装置については特に限定されない。尚、有機溶媒溶液として均一である場合には、均一な溶液を一部採取して測定し、有機溶媒と水分層が2層となっている場合には、有機溶媒層より一部採取して測定し、有機溶媒中に水分層が分散し分離不可能な状態である場合には、その分散液をそのまま採取して測定した値を示す。

##### 【0110】

また、膜形成を促進するために超音波を用いることもできる。基材表面に接触する工程は、1度に長い時間行っても、短時間の塗布を数回に分けて行ってもよい。

##### 【0111】

本発明溶液を基材表面に接触した後、膜表面に付着した余分な試剤、不純物等を除去す

るために、洗浄工程を設けることもできる。洗浄工程を設けることにより、より膜厚を制御することができる。洗浄方法は、表面の付着物を除去できる方法であれば、特に制限されない。具体的には、用いた金属系界面活性剤を溶解し得る溶媒中に基材を浸漬させる方法；真空中または、常圧下で大気中に放置して蒸発させる方法；乾燥窒素ガス等の不活性ガスを吹き付けて吹き飛ばす方法；等が挙げられる。

#### 【0112】

本発明溶液を基板上に接触又は洗浄した後は、基材表面上に形成された膜を安定化させるために、基材を加熱するのが好ましい。加熱する温度は、基材、形成された有機薄膜の安定性等によって適宜選択することができる。

#### 【0113】

本発明溶液を基板上に塗布すると、該溶液中の金属系界面活性剤が基材表面に吸着され、薄膜が形成される。金属系界面活性剤が基材表面に吸着される機構の詳細は明らかではないが、表面に活性水素を有する基材の場合には次のように考えることができる。すなわち、有機薄膜形成用溶液中においては、金属系界面活性剤の加水分解性基が水により加水分解された状態となっている。そして、この状態の金属系界面活性剤が基板表面の活性水素と反応して、基板と強固な化学結合を形成してなる薄膜が形成される。この薄膜は、基板の活性水素と反応して形成されるものであって、単分子膜となる。

#### 【0114】

以上述べたように、本発明の方法を用いることで、不純物の少ない緻密な有機薄膜を形成することができる。このような有機薄膜は、電気デバイス用等の設計パターンの形成用に用いられ、また、エレクトロニクス製品、特に電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性超薄膜コーティングを必要とする機器に極めて容易に適用できる。

#### 【実施例】

#### 【0115】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によって限定されるものではない。

#### 【0116】

##### 製造例1 金属アルコキシド類の加水分解生成物の調製(1)

4つ口フラスコに、チタンテトライソプロポキシド(商品名:A-1、日本曹達(株)製:純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%)9.0gをトルエン91.0gに溶解し、窒素ガス置換した後に、変性アルコール/ドライアイスバス中で-60℃に冷却した。別に、イオン交換水2.0g( $H_2O/Ti=3.5$ モル比)をイソプロパノール98.0gに混合後、-60~-50℃に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下した。滴下中は、フラスコ内の液温を-60~-50℃に維持した。滴下終了後、冷却しながら5分間攪拌後、-40℃で1時間攪拌し、その後室温に昇温したところ、コロイド溶液を得た。

#### 【0117】

##### 実施例1 有機薄膜形成用溶液の調製(1)

飽和水トルエン(水分:460ppm)98gに、室温でn-オクタデシルトリメトキシシラン(ODS:Gelest社製)0.65gと、上記製造例1で得たコロイド溶液1.0gを加え、超音波浴に浸けて30分間かけて溶解して有機薄膜形成用溶液(C-1)を得た。

#### 【0118】

##### 製造例2 金属アルコキシド類の加水分解生成物の調製(2)

4つ口フラスコに、飽和水トルエン(水分:460ppm)99gを加え、室温で10%チタンテトライソプロポキシドのトルエン溶液0.45g( $H_2O/Ti=16$ モル比)を攪拌しながら滴下して、コロイド溶液を得た。

#### 【0119】

##### 実施例2 有機薄膜形成用溶液の調製(2)



製造例2で得たコロイド溶液に、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン (ODS: Gelest社製) 0.65gを室温に加え、超音波浴に浸けて30分間かけて溶解し、有機薄膜形成用溶液 (C-2) を得た。

#### 【0120】

#### 実施例3 有機薄膜形成用溶液の調製 (3)

飽和水トルエン (水分: 460ppm) 98gに、室温で*n*-オクタデシルトリメトキシシラン (ODS: Gelest社製) 0.65gとチタン酸 (水酸化チタン、三津和化学薬品 (株) 製) 20mgを加え、超音波浴に浸けて1時間かけて懸濁液を得た。その後、濾過して不溶解分を除き、有機薄膜形成用溶液 (C-3) を得た。

#### 【0121】

#### 実施例4 有機薄膜の形成

スライドガラスを3枚用意し、これらを実施例1~3で得た有機薄膜形成用溶液 (C-1~C-3) 中にそれぞれ5分間浸漬した。ガラス板を取り出し、表面をトルエン洗浄した後、60℃で10分間乾燥して、表面にODSの有機薄膜 (SAM-1~SAM-3) が形成されたガラス板を得た。得られた3枚の有機薄膜ガラス板を用いて以下の評価試験を行った。

#### 【0122】

#### 有機薄膜の評価試験<接触角測定>

上記で得た3枚の有機薄膜付ガラス板の表面に、マイクロシリンジを使用して水及びテトラデカン5 $\mu$ lをそれぞれ滴下した後、60秒放置した。次いで、接触角測定器 (エルマ (株) 社製、360S型) を用いて、水及びテトラデカンの滴下面の接触角を測定した。その結果を第1表に示す。第1表中、接触角の単位は $^{\circ}$ である (第3表~第6表にて同じ。 )。

#### 【0123】

#### 【表1】

第 1 表

	有機薄膜形成用溶液	膜の接触角	
		水	テトラデカン
実施例1	C-1	106.9	35.6
実施例2	C-2	104	37.2
実施例3	C-3	99.7	28.7

#### 【0124】

第1表より、スライドガラスを実施例1~3の有機薄膜形成用溶液に10分間浸漬することにより、撥水性及び撥油性に優れる有機薄膜を速やかに形成することができた。

#### 【0125】

#### 実施例5

飽和水トルエン (水分: 460ppm) 99gに、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン (ODS: Gelest社製) 0.65gと3.5重量%チタンテトライソプロポキシドのトルエン溶液1.3gを加えて溶解させ、一日熟成させた。この溶液に蒸留水2.0gを加えて一日放置して有機薄膜形成用溶液 (C-4) を調製した。次いで、得られた有機薄膜形成用溶液 (C-4) 中にスライドガラスを5分間浸漬した後、スライドガラスを取り出し、表面をトルエン洗浄した後、60℃で10分間乾燥して、表面にODSの有機薄膜 (SAM-4) が形成されたスライドガラスを得た。得られた有機薄膜付スライドガラスの表面に、マイクロシリンジを使用して水及びテトラデカン5 $\mu$ lをそれぞれ滴下した後、60秒放置した。次いで、接触角測定器 (エルマ (株) 社製、360S型) を用い

て、水及びテトラデカンの滴下面の接触角を測定した。その結果、水の接触角は106.3°、テトラデカンの接触角は35.8°であった。

## 【0126】

## 実施例6

飽和水トルエン（水分：460ppm）99gに、n-オクタデシルトリメトキシシラン（ODS：Gelest社製）0.65gと、オレイン酸チタン（三津和化学薬品（株）製）0.3gを加えて溶解させ、一日熟成させた。この溶液に蒸留水2.0gを加えて一日放置して有機薄膜形成用溶液（C-5）を調製した。次いで、得られた有機薄膜形成用溶液（C-5）中にスライドガラスを5分間浸漬した後、スライドガラスを取り出し、表面をトルエン洗浄した後、60℃で10分間乾燥して、表面にODSの有機薄膜（SAM-5）が形成されたスライドガラスを得た。得られた有機薄膜付スライドガラスの表面に、マイクロシリンジを使用して水及びテトラデカン5μlをそれぞれ滴下した後、60秒放置した。次いで、接触角測定器（エルマ（株）社製、360S型）を用いて、水及びテトラデカンの滴下面の接触角を測定した。その結果、水の接触角は103.5°、テトラデカンの接触角は32.2°であった。

## 【0127】

## 製造例3～7

脱水トルエン中に、3.5重量%チタンテトライソプロポキシドのトルエン溶液1g、及び第2表に示す配位化合物を添加して、チタン錯体の溶液（T-1～T-5）を得た。用いた脱水トルエンの使用量、配位化合物の種類及び使用量を第2表に示す。

## 【0128】

## 【表2】

第 2 表

	配位化合物		脱水トルエン	チタン錯体の溶液
	種類	添加量		
製造例3	トリフルオロ酢酸	0.40g	26.9g	T-1
製造例4	アセチルアセトン	0.35g	26.9g	T-2
製造例5	アセト酢酸エチル	0.46g	26.8g	T-3
製造例6	テトラヒドロフラン	0.25g	27.0g	T-4
製造例7	ピリジン	0.28g	27.0g	T-5

## 【0129】

## 実施例7～11

飽和水トルエン（水分：460ppm）99gに、n-オクタデシルトリメトキシシラン（ODS：Gelest社製）0.65g、製造例3～7で得たチタン錯体の溶液（T-1～T-5）1.3g、及び蒸留水2.0gを加えて一日放置して有機薄膜形成用溶液（C-6～C-10）を調製した。次いで、得られた有機薄膜形成用溶液（C-6～C-10）中にスライドガラスを5分間浸漬した後、スライドガラスを取り出し、表面をトルエン洗浄した後、60℃で10分間乾燥して、表面にODSの有機薄膜（SAM-6～SAM-10）が形成されたスライドガラスを得た。得られた有機薄膜付スライドガラスの表面に、マイクロシリンジを使用して水及びテトラデカン5μlをそれぞれ滴下した後、60秒放置した。次いで、接触角測定器（エルマ（株）社製、360S型）を用いて、水及びテトラデカンの滴下面の接触角を測定した。測定結果を第3表に示す。

## 【0130】



【表 3】

第 3 表

	有機薄膜形成用溶液	有機薄膜の接触角	
		水	テトラデカン
実施例 7	C-6	97.4	26.6
実施例 8	C-7	103.0	27.4
実施例 9	C-8	103.5	32.2
実施例 10	C-9	105.8	35.5
実施例 11	C-10	103.5	35.3

## 【0131】

第3表より、スライドガラスを実施例7～11の有機薄膜形成用溶液に10分間浸漬することにより、撥水性及び撥油性に優れる有機薄膜を速やかに形成することができた。

## 【0132】

## 製造例 8、9

アルコキシチタンの加水分解物（日本曹達（株）製 A-10）0.51g を脱水トルエン 19.2g に入れ、配位化合物としてアセチルアセトン（製造例 8）0.25g、アセト酢酸エチル（製造例 9）0.33g をそれぞれ添加して、チタン錯体の溶液（T-6、T-7）を得た。

## 【0133】

## 実施例 12、13

飽和水トルエン（水分：460ppm）99g に、n-オクタデシルトリメトキシシラン（ODS：Gelest 社製）0.65g、製造例 8、9 で得たチタン錯体の溶液（T-6、7）1.3g、及び蒸留水 2.0g を加え、一日放置して有機薄膜形成用溶液（C-11、C-12）を調製した。次いで、得られた有機薄膜形成用溶液（C-11、C-12）中にスライドガラスを 5 分間浸漬した後、スライドガラスを取り出し、表面をトルエン洗浄した後、60℃で10分間乾燥して、表面に ODS の有機薄膜（SAM-11、SAM-12）が形成されたスライドガラスを得た。得られた有機薄膜付スライドガラスの表面に、マイクロシリンジを使用して水及びテトラデカン 5 $\mu$ l をそれぞれ滴下した後、60秒放置した。次いで、接触角測定器（エルマ（株）社製、360S 型）を用いて、水及びテトラデカンの滴下面の接触角を測定した。測定結果を第4表に示す。

## 【0134】

## 【表 4】

第 4 表

	チタン錯体の溶液	有機薄膜形成用溶液	有機薄膜の接触角	
			水	テトラデカン
実施例 12	T-6	C-11	101.2	34.8
実施例 13	T-7	C-12	104.9	33.1

## 【0135】

第4表より、スライドガラスを実施例12、13の有機薄膜形成用溶液に10分間浸漬することにより、撥水性及び撥油性に優れる有機薄膜を速やかに形成することができた。

## 【0136】

実施例 14、15

水分量 350 ppm の含水トルエンに、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン (ODS : Gelest 社製) を ODS の最終濃度が 0.5 重量% となる量添加して、室温で 30 分間攪拌した。この溶液に、テトラキス (トリメチルシロキシ) チタン (アズマックス社製) の脱水トルエン 1 重量% 溶液 (T-8) を、ODS のモル数 : (T-8) 中の酸化チタン換算モル数が 98 : 2 となる量添加し、室温で 3 時間攪拌した。得られた反応液 100 g を内容量 1000 ml の瓶に移送し、18 リットル/分の送風器と木下式ガラスボールフィルターを用いて、25℃ で飽和水蒸気をバブリングさせて、水分量が 510 ppm となるように調整した有機薄膜形成用溶液 (C-13) を得た。

【0137】

超音波洗浄及びオゾン洗浄した無アルカリガラス基板 (商品番号 : AN100、旭硝子 (株) 製)、及びシリコンウェーハ (Si) を、上記で得た有機薄膜形成用溶液中に、第 5 表に示す時間浸漬した後、引き上げた。基板表面をトルエンで超音波洗浄した後、60℃ で 10 分間乾燥することにより、表面に有機薄膜が形成された基板 (AN100、Si) を得た。

【0138】

次いで、上記で得た各基板 (AN100、Si) 表面の有機薄膜に、マイクロシリンジを用いて水、トルエンをそれぞれ 5  $\mu$ l 滴下した後、接触角測定器 (エルマ (株) 社製、360S 型) を用いて有機薄膜表面の接触角を測定した。測定結果を第 5 表に示す。

【0139】【表 5】

第 5 表

	基板	浸漬時間	有機薄膜の接触角	
			水	トルエン
実施例 14	AN100	3 分	104	34
実施例 15	Si	5 分	105	32

【0140】

さらに、各基板 (AN100、Si) 表面に形成された有機薄膜を水中で超音波洗浄を 1 時間行い、再度接触角を測定した。いずれの基板 (AN100、Si) も、超音波洗浄前後において接触角の低下は見られず、いずれの基板の場合も、表面に密着性に優れた有機薄膜が形成されていることがわかった。

【0141】実施例 16～18

水分量 350 ppm の含水トルエンに、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン (ODS : Gelest 社製) を ODS の最終濃度が 0.5 重量% となる量添加して、室温で 30 分間攪拌した。この溶液に、安息香酸の脱水トルエン 1 重量% 溶液 (T-9) を、ODS のモル数 : (T-9) 中の安息香酸のモル数が 10 : 1 となる量添加し、室温で攪拌して得られた反応液 100 g を内容量 1000 ml の瓶に移送し、18 リットル/分の送風器と木下式ガラスボールフィルターを用いて、25℃ で飽和水蒸気をバブリングさせて、水分量が 452 ppm となるように調整した有機薄膜形成用溶液 (C-14) を得た。

【0142】

安息香酸に代えて、カプリン酸の脱水トルエン 1 重量% 溶液 (T-10)、または酢酸の脱水トルエン 1 重量% 溶液 (T-11) を用いる以外は、前記と同様にして水分量がそれぞれ 317 ppm、434 ppm となるように調整した有機薄膜形成用溶液 (C-15, C-16) を得た。

【0143】

上記で得た有機薄膜形成用溶液 (C-14~16) 中に、超音波洗浄及びオゾン洗浄したソーダライムガラス板 (S-1126, 松浪ガラス工業 (株) 製) を、30 分間浸漬した後、引き上げた。基板表面をトルエンで超音波洗浄した後、60℃で10分間乾燥することにより、表面に有機薄膜が形成された基板を得た。

得られた基板表面に、マイクロシリンジを使用して水及びテトラデカン 5  $\mu$ l をそれぞれ滴下した後、60 秒放置した。次いで、接触角測定器 (エルマ (株) 社製、360S 型) を用いて、水及びテトラデカンの滴下面の接触角を測定した。測定結果を第 6 表に示す。なお、第 6 表中、pKa は、用いた有機酸の水溶液の酸解離定数を測定して求めた値である。

【0144】

【表 6】

第 6 表

	有機酸の溶液		有機薄膜の接触角	
	種類	pKa	水	テトラデカン
実施例 16	安息香酸 (T-9)	4.20	104.6	32.1
実施例 17	カプリン酸 (T-10)	4.89	114.4	25.3
実施例 18	酢酸 (T-11)	4.56	83.8	19.6

第 6 表より、pKa が 1~6、好ましくは 2~5 の有機酸を B 成分として用いた場合 (実施例 16~18) においても、超音波洗浄前後において接触角の低下は見られず、いずれの基板の場合も、表面に密着性に優れた有機薄膜が形成されていることがわかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

不純物が少ない緻密な単分子膜を迅速に形成できる有機薄膜形成方法、及びその製造方法に好適な有機薄膜形成用溶液を提供することを目的とする。

【解決手段】

1 以上の水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、金属水酸化物、金属アルコキシド類、キレート化又は配位化された金属化合物、金属アルコキシド類を、該金属アルコキシド類の2倍当量以上の水で処理して得られた加水分解生成物、及び有機酸から選ばれる少なくとも1種、並びに水で処理することによって得られる有機薄膜形成用溶液を、基材の表面に接触させる工程を有する有機薄膜形成方法、及びこの形成方法に用いる有機薄膜形成用溶液。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-058778
受付番号	50400347597
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成16年 3月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月 3日

特願 2004-058778

出願人履歴情報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏名

日本曹達株式会社